

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 9 月 12 日 (12.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/074606 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 23/28, 田町 2-8-1 日本製紙株式会社 化成品開発研究所
C08F 8/22, C09D 123/28, C09J 123/28 内 Yamaguchi (JP). 吉岡 英敏 (YOSHIOKA, Hidetoshi)
[JP/JP]; 〒740-0003 山口県 岩国市 飯田町 2-8-1 日
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02308 本製紙株式会社 化成品開発研究所内 Yamaguchi (JP).
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 28 日 (28.02.2003) (74) 代理人: 箕浦 清 (MINOURA, Kiyoshi); 〒102-0073 東
京都 千代田区 九段北 3 丁目 2 番 2 号 九段ビル 7 階
(25) 国際出願の言語: 日本語 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CA, DE, ES, GB, US.
- (30) 優先権データ: 特願 2002-58419 2002 年 3 月 5 日 (05.03.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙
株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 1 丁目 4 番 1 号
Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤野 謙一 (FU- 各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
JINO, Kenichi) [JP/JP]; 〒740-0003 山口県 岩国市 飯 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AQUEOUS DISPERSION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND USE

(54) 発明の名称: 水性分散液、その製造方法及び用途

(57) Abstract: A novel aqueous dispersion which is capable of being formulated so as to have a high solid content and comes to have satisfactory adhesion to polyolefin substrates and satisfactory gasohol resistance even through low-temperature baking. The aqueous dispersion is characterized by containing dispersed therein a stabilizer and a carboxylated chlorinated propylene random copolymer which has a chlorine content of 5 to 40 wt.% and in which the amount of an α, β -unsaturated carboxylic acid or anhydride grafted thereto is 0.1 to 20 wt.% and the weight-average molecular weight is 10,000 to 300,000.

(57) 要約: ハイソリッド化が可能で、低温焼付時にも良好なポリオレフィン基材への付着性、耐ガソール性を有する新規な水性分散液を提供することを目的とする。塩素含有率が 5~40 重量%、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物のグラフト量が 0.1~20 重量%、重量平均分子量が 10,000~300,000 であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体及び安定剤を分散含有することを特徴とする水性分散液、およびその製造方法と用途。

明 細 書

水性分散液、その製造方法及び用途

技術分野

本発明は、ポリプロピレンをはじめとする各種難付着性樹脂成型品を塗装する際に使用する水性分散液に関する。さらに詳しくは、プライマー、塗料、インキ、該成型品を他の基材と接着する際の接着剤用途に適した水性分散液に関する。

背景技術

ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂は化学的安定性が高く、廉価であり、物性バランスが優れ、リサイクル可能である等の理由により、自動車部品、家庭用電化製品、雑貨類向け成型品を中心に使用量が増加している。しかし、オレフィン系樹脂は非極性であり、塗装や接着が困難であるという欠点を有する。そこで、塩素化ポリプロピレンや酸変性塩素化ポリプロピレンをプライマー、あるいは塗料、インキ、接着剤の構成要素として使用するのが一般的である。

従来、この塩素化樹脂は、トルエン、キシレン等の芳香族有機溶剤に溶解して使用されていたが、環境問題、安全衛生の観点から水性化の試みが広く行われている（特公平 8-6009 号、特開平 5-209006 号、特開平 6-80738 号、特許 2769958 号、WO90/12656 等）。しかし、これら水性樹脂には、基材へ塗布した後の乾燥・焼付工程で、溶剤系樹脂と比較して多大なエネルギーと時間を必要とする問題がある。

この問題を解決するため、塩素化樹脂水性分散液のハイソリッド化及び低温焼付対応が求められるようになってきている。他方、ポリオレフィン基材の高剛性化が進んでおり、特に 80～90℃程度の低

温焼付条件では従来の塩素化樹脂発底の水性分散液では十分な付着力が得られず、対応が困難になってきている。更に、自動車部品用途では耐ガソール性等も兼ね備えることが求められるようになり、一層対応が困難な状況にある。

低温焼付に対応する手段の一つとして原料ポリプロピレンの軟化温度を下げる方法が有効であるが、従来のチーグラ・ナッタ系触媒を用いる重合法で軟化温度を下げるためには、エチレンあるいは他の α -オレフィンの組成比を上げる必要があり、結果として付着性、耐ガソール性等の物性が低下する。物性低下を抑えるために塩素化樹脂の分子量を上げると、水性化工程での溶融粘度増加による分散不良が起こったり、得られた最終製品の粘度が上がるためハイソリッド化には向かない。

また、従来のポリプロピレン、プロピレンとエチレンあるいは他の α -オレフィンの共重合体は分子量分布が広く、酸変性あるいは塩素化後の分子量分布も広くなるが、比較的低分子量の成分の存在により、付着性や耐溶剤性が低下する。特に、耐ガソール性の低下は著しく、これを改善するためには溶剤による抽出等を行って低分子量成分を除去する工程が必要となり、不経済である。

一方、メタロセン触媒を使用して製造されるシンジオタクティックポリプロピレン（以下、SPP）は軟化温度が低く、分子量分布も狭いという特徴があり、このSPPを利用した塩素化樹脂からなるプライマーの技術が開示されている（特許 3045498 号）。しかし、基材の多くがチーグラ・ナッタ系触媒を使用して製造されるアイソタクティックポリプロピレン（IPP）を主成分としているため、十分な付着力が得られない。

上記のように、従来の塩素化樹脂を使用した水性分散液では、ハイソリッド化、低温焼付に対応しつつ、良好な付着力、耐ガソール

ル性を得ることはできなかった。

本発明は、ハイソリッド化が可能で、低温焼付時にも良好なポリプロピレンをはじめとする各種難付着性樹脂基材への付着性、耐ガソール性を有する新規な水性分散液を提供することを目的とする。

本発明者らは、本課題を解決するために鋭意検討を行った結果、メタロセン触媒存在下重合されたプロピレン系ランダム共重合体を発底としたカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体の水性分散液が、本課題を解決することを見いだした。更に、本発明の水性分散液はポリプロピレン基材に良好な付着性を示すだけでなく、PETをはじめとする他の難付着性基材にも同様に良好な付着性を示すことを見いだした。

発明の開示

本発明によれば以下の(1)～(8)が提供される。

(1) 塩素含有率が5～40重量%、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物のグラフト量が0.1～20重量%、重量平均分子量が10,000～300,000であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体及び安定剤を分散含有することを特徴とする水性分散液。

(2) さらに、界面活性剤及び塩基性物質を含む(1)記載の水性分散液。

(3) 重合触媒としてメタロセン化合物を用いて製造されたプロピレン系ランダム共重合体に、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物を0.1～20重量%グラフト共重合した後、もしくは前に、塩素含有率が5～40重量%まで塩素化した、重量平均分子量が10,000～300,000であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体を、水中に分散させることを特徴とする水性分散液の製造方法。

(4) 前記カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体に、さらに、界面活性剤及び塩基性物質を添加して水中に分散させる(3)記載の水性分散液の製造方法。

(5) (1) 又は(2)記載の水性分散液を用いたプライマー。

(6) (1) 又は(2)記載の水性分散液を用いた塗料。

(7) (1) 又は(2)記載の水性分散液を用いたインキ。

(8) (1) 又は(2)記載の水性分散液を用いた接着剤。

本発明の原料であるプロピレン系ランダム共重合体は、重合触媒としてメタロセン触媒を用いて、主成分であるプロピレンと、モノマーとして他の α -オレフィンとを共重合して得られたプロピレン系ランダム共重合体である。ノバテック(日本ポリケム(株)製)等の市販品を用いることもできる。

モノマーである他の α -オレフィンとしては、エチレン又は炭素数4以上のオレフィンからなる群から少なくとも1種を選択することができる。炭素数4以上のオレフィンとしては、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。メタロセン触媒を用いることにより、チーグラ-ナッタ触媒よりも、共重合しうるモノマーの範囲を広げることができる。

ここで使用されるメタロセン触媒とは、公知のものが使用できる。具体的には以下に述べる成分(A)及び(B)、さらに必要に応じて(C)を組み合わせて得られる触媒が望ましい。

成分(A) ; 共役五員環配位子を少なくとも一個有する周期律表4~6族の遷移金属化合物であるメタロセン錯体。

成分(B) ; 化合物(B)とメタロセン錯体(A)を反応させることにより、該メタロセン錯体(A)を活性化することのできる助触

媒（イオン交換性層状ケイ酸塩）。

成分（C）；有機アルミニウム化合物。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、公知の方法（特開 2001-206914 など）で製造することができる。例えば、反応釜にプロピレン、エチレン、水素を供給しながら連続的にアルキルアルミニウムとメタロセン触媒を添加しながら製造を行う。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、示差走査型熱量計（以下、DSC）による融点（以下、 T_m ）が $115\sim 165^{\circ}\text{C}$ のものが好ましく、オレフィン組成や重合条件は適宜選択できる。 165°C より高いと溶剤溶解性が低下する。 115°C より低いと素材への付着性が低下する。より好ましくは $115\sim 135^{\circ}\text{C}$ の低融点プロピレン系ランダム共重合体である。

本発明における DSC による T_m の測定は、セイコー電子工業製 DSC 測定装置を用い、約 5mg の試料を 200°C で 5 分間融解後、 40°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で降温して結晶化した後に、更に $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 200°C まで昇温して融解した時の融解ピーク温度及び融解終了温度で評価した。

本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機等を使用し、融点以上 350°C 以下の温度でラジカル発生剤の存在下で公知の方法で熱減成したもの、あるいは熱減成しないものを、単独あるいは混合して使用しても構わない。反応に用いるラジカル発生剤は公知のものの中より適宜選択することが出来るが、特に有機過酸化物系化合物が望ましい。

上記有機過酸化物系化合物としては、例えば、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイ

ド、ベンゾイルパーオキサイド、ジラウリルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-シクロヘキサン、シクロヘキサノンパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクトエート等があげられる。

また、本発明では、上記のようにして得られたプロピレン系ランダム共重合体を単独でも、複数の種類を併用したものをを用いることができる。特に、 T_m が $115 \sim 165^\circ\text{C}$ の範囲内のものをを用いることが好ましい。さらに、IPPやSPP等他のポリオレフィンを混合したものも使用できる。用途にもよるが、全樹脂において、IPPやSPPは、50重量%まで混合することができる。

本発明のカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体は、上記プロピレン系ランダム共重合体に、 α, β -不飽和カルボン酸及び塩素を導入することにより得られるが、その製造は次に挙げる2つの方法により製造可能である。すなわち、プロピレン系ランダム共重合体にあらかじめ α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合させた後、塩素化反応を行う方法(第一の方法)と、塩素化反応を行った後に α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合させ方法(第二の方法)である。第一の方法の方が、最終的な水性分散液の諸物性が優れる。

以下にその具体的な製造方法を例示する。第一の方法において、まずプロピレン系ランダム共重合体に α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合する方法は、ラジカル開始剤の有無

によらずグラフト重合できるが、開始剤を用いる方が好ましく、例えばベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジセーブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物を用いることが好ましい。ラジカル開始剤の種類や使用量は反応条件により適宜選択できるが、プロピレン系ランダム共重合体（固形分）に対して、0.1～5重量％程度使用することが望ましい。これより少ないとグラフト反応率が低下し、多くてもグラフト反応率の低下や内部架橋、低分子量化等の副反応が生じる。ラジカル発生剤の存在下で上記樹脂を融点以上に加熱溶融して反応させる方法（溶融法）、上記樹脂を有機溶剤に溶解させた後、ラジカル発生剤の存在下で加熱攪拌して反応させる方法（溶液法）等、公知の方法によって行うことができる。

溶融法の場合には、バンパリーミキサー、ニーダー、押し出し機等を使用し融点以上 300℃以下の温度で短時間で反応させるので、操作が簡単であるという利点がある。

一方、溶液法に於いては、有機溶剤としてトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤を使うことが望ましいが、他にエステル系溶剤、ケトン系溶剤等を一部混合して使用しても差し支えない。反応に用いるラジカル発生剤は公知のものの中より適宜選択することが出来るが、特に有機過酸化物系化合物が望ましい。有機過酸化物系化合物としては、上記したものを用いることができる。

溶液法の場合は、 α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合した後、塩素化反応をする場合には上記溶媒を揮発させ、クロロホルム等の塩素化溶媒に置き換える必要があるため、第一の方法では溶融法の方が好ましい。

続いて行われる塩素化反応は公知の方法で容易に実施できる。例えば、 α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合

したプロピレン系ランダム共重合体を、水、クロロホルム等の媒体に分散又は溶解し、触媒の存在下あるいは紫外線照射下において加圧又は常圧下に 50～130℃の温度範囲で塩素ガスを吹き込むことにより行われる。50℃未満では塩素化反応が不均一となり、溶剤溶解性が悪化し、130℃より高いと塩素化反応中に低分子化が起こり、接着性や印刷適性が低下する。

第二の方法である塩素化反応を行った後 α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合させる方法では、まず、プロピレン系ランダム共重合体をクロロホルム等の塩素系溶剤に溶解し、第一の方法と同様に塩素化反応を行い塩素化プロピレン系ランダム共重合体を製造した後、溶媒をトルエン、キシレン等の溶媒に変更し、次いで α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物を上記有機過酸化物の存在下でグラフト共重合を行う。反応温度は 50℃以上、溶媒の沸点以下の温度で実施できる。

第一の方法及び第二の方法において、 α, β -不飽和カルボン酸又はその無水物、開始剤の添加順序、方法等は適宜選択できる。また、反応終了時に減圧工程を設け、残留するモノマー類を取り除くこともできる。

本発明では、溶剤抽出等の低分子量成分除去工程を設けなくとも諸物性が優れることを特徴としているが、低分子量成分除去を行っても当然構わない。低分子量成分除去を行う場合には、 α, β -不飽和カルボン酸又はその無水物をグラフト重合させた後に行うのが好ましい。

本発明において、プロピレン系ランダム共重合体に α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合する目的は、本発明の水性分散液をプライマーとして使用した場合に、上塗り塗料との付着性を付与するためであり、更に水への分散性を高めるためであ

る。塩素化ポリオレフィン は元来極性は低く、そのままではプライマー(下塗り剤)として使用した場合、PP 素材との付着性は良好であるが、極性の高い上塗り塗料(例えばポリウレタン塗料、メラミン塗料)との付着性はほとんどない。従って、 α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合することによって塩素化ポリオレフィンの極性を高めることが重要になる。また、塩素化ポリオレフィンの極性を高めることにより PETをはじめとする他の各種難付着性基材への付着力も付与される。

使用できる α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物としては、例えば、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アコニット酸及びこれらの無水物、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、メサコン酸などが例示できる。これら不飽和カルボン酸又はその無水物を単独あるいは組み合わせて使用できるが、ポリオレフィン樹脂へのグラフト性を考慮すると無水マレイン酸が最も適している。

本発明において、 α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合によって導入する量は、原料プロピレン系ランダム共重合体に対して 0.1 ~ 20 重量% が最適である。この範囲より含有量が少ないと良好な水性分散液が得られず、付着性等も低下し、逆に多すぎると未反応の不飽和カルボン酸又はその無水物が多く発生したり、耐水性等が低下するため好ましくない。より好ましくは、1.0 ~ 10 重量% である。尚、 α, β -不飽和カルボン酸又はその無水物のグラフト重量% は、アルカリ滴定法、あるいは FT-IR 法により求めることができる。

カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体の塩素含有率は、低いほどポリプロピレン系樹脂への付着性は良くなるが、低すぎると樹脂の軟化点、融点が上昇するため、低温焼付け時の付着性が低下する。また、塩素含有率が高くなるとポリプロピレン系

樹脂との付着性が低下するため、塩素含有率は 5～40 重量%、好ましくは 15～30 重量%が最適である。尚、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体の塩素化度は、JIS K 7210 に準じて滴定により求められる。

本発明で用いるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体の重量平均分子量（以下、 M_w ）は、10,000～300,000 である。10,000 未満では樹脂の凝集力が不足し、300,000 を超えるとインキ及び接着剤のハンドリングが低下するため好ましくない。尚、本発明における M_w は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPC、標準物質：ポリスチレン樹脂）によって測定された値である。

塩素化ポリオレフィンには紫外線や、高熱にさらされると脱塩酸を伴い劣化する。特に、乳化工程で加熱されたり、機械的なせん断力を受けると脱塩酸しやすい。カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体が脱塩酸により劣化を起こすと、樹脂の着色とともに PP 基材への付着性低下等の物性低下をはじめ、遊離する塩酸により水性分散液の安定性が低下したり、作業環境の悪化を引き起こすことから、安定剤の添加は必須である。安定剤として特に好ましいのはエポキシ化合物である。エポキシ化合物は特に限定されないが、塩素化樹脂と相溶するものが好ましく、エポキシ当量が 100 から 500 程度のもので、一分子中にエポキシ基を 1 個以上有するエポキシ化合物が例示できる。たとえば、天然の不飽和基を有する植物油を過酢酸などの過酸でエポキシ化したエポキシ化大豆油やエポキシ化アマニ油、また、オレイン酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸等の不飽和脂肪酸をエポキシ化したエポキシ化脂肪酸エステル類、シクロヘキセンオキサイド、 α -ピネンオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレー

ト等の脂環式エポキシ化合物、ビスフェノール A や多価アルコールとエピクロロヒドリンを縮合した、例えばビスフェノール A グリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等が例示される。その他、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアシルグリシジルエーテル、アシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、s-ブチルフェニルグリシジルエーテル、t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェノールポリエチレンオキサイドグリシジルエーテル等に代表されるモノエポキシ化合物類が例示される。また、ポリ塩化ビニル樹脂の安定剤として使用されている、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の金属石鹸類、ジブチル錫ジラウレート、ジブチルマレート等の有機金属化合物類、ハイドロタルサイト類化合物も使用でき、これらを併用して使用してかまわない。

エポキシ化合物の使用量はエポキシ当量や使用条件により適宜選択できるが、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体重量に対して 0.1~10 重量%が好ましい。0.1 重量%より少ないと安定剤としての効果がなく、10 重量%より多いと不経済であるだけでなく、物性低下を起こすこともある。エポキシ化合物は、乳化工程前に添加して熱や機械的せん断力により発生する遊離塩酸を補足できるし、あるいは乳化後に別に水性化されたエポキシ化合物を添加し、貯蔵時や使用時に遊離塩酸によって pH が変動することの無いよう調整することもできる。

本発明において、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体を分散含有する水性分散液とはエマルションの状態であるものを示し、公知の方法により得ることができる。例えば、カル

ボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体を約 100°C で溶融させ、安定剤、少量の有機溶剤、必要により界面活性剤及び塩基性物質を加えて溶融混練した後、80~98°C の水を加えて W/O 型エマルションを形成させ、引き続き水を加えながら O/W 型エマルションに転相させる方法を用いることができる。

乳化装置としては、例えば円筒型反応機にアンカー型攪拌羽根やマックスブレンド型攪拌羽根を供えたもの、あるいは、更にホモジナイザー、ディスパー等の高速攪拌機を備えたもの、例えば、ハーモテック（エム・テクニク製）、ハイビスディスパーミックス（特殊機化工業製）、コンビミックス（特殊機化工業製）等、さらに、二軸押出機等を使用できる。また、攪拌装置を備えたオートクレープ等の装置を用いて加圧下、100°C 以上の温度で乳化することもできる。

本発明において、乳化時に、界面活性剤を用いると、より安定な水性分散液が得られる効果があり、特に濃度が高い水性分散液を得る場合に用いるとよい。界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、しよ糖エステル、ソルビタンアルキルエステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコールエステル、ポリグリセリンエステル、脂肪酸アルカノールアミド、脂肪酸モノグリセリド、ポリオキシアルキレンアルキルアミン等のノニオン界面活性剤が挙げられる。アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤を前記ノニオン界面活性剤と併用し、水性分散液の分散性向上等を行うことができるが、塗膜の耐水性を著しく低下させるため、極少量の使用に限られる。界面活性剤の種類、添加量は、適宜選択できるが、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体に対して、5~30

重量%（対固形分）が好ましい。これより少ないと、水性分散液の安定性が悪くなり、又多いと、耐水性が著しく低下するため、好ましくない。

さらに、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体を上記界面活性剤と塩基性物質を併用して乳化すると、カルボキシル基を塩基性物質で中和して水への分散性を向上させることができる。塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、炭酸カリウム、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モルホリン等を例示することができる。使用する塩基性物質の種類、量は適宜選択できるが、水性分散液のpHが6~9.5、好ましくは7~8.5になるよう設計する。pHが6より小さいと分散性が低下し、9.5より大きいと塩酸の脱離が著しく好ましくない。

本発明の水性分散液の濃度は、用途により適宜選択すればよい。分散液濃度は高すぎても低すぎても塗工作業性が損なわれるため、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体固形分濃度5~60wt%が好ましい。

本発明における水性分散液は、ポリプロピレン、PETをはじめとする各種難付着性樹脂からなるフィルム、シート、成型物に適用できるプライマー、塗料、インキや接着剤として用いることができる。そのままコーティングして用いてもよいが、本発明の効果を損なわない範囲で、乾燥速度を速めるための溶剤、顔料、その他粘度調整

剤、一次防錆剤、消泡剤、濡れ性改善剤、流動助剤、防カビ剤等の添加剤を必要量加えて用いてもよい。また、該水性分散液から得られる塗膜はそれだけでバランスのとれた物性を示すが、必要であれば他の水性樹脂、例えば水性ウレタン樹脂、水性ブロックイソシアネート、水性エポキシ樹脂、水性アクリル樹脂、水性フェノール樹脂、水性アミノ樹脂、水性アルキド樹脂、水性塩化ゴム、水性シリコン樹脂等をさらに添加して用いても差し支えない。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を示して本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何等の制限を受けるものではない。

[物性の測定方法]

・ M F R (Melt Flow Rate)

J I S - K - 6 7 5 8 ポリプロピレン試験方法のメルトフローレート (条件: 230°C、加重 2.16kgf) により測定した。

・ T m

セイコー社製 D S C 測定装置を用い、試料 (約 5 mg) を採り、200°C で 5 分間融解した。その後、40°C まで 10°C/min の速度で降温して結晶化した後に、更に 10°C/min で 200°C まで昇温して、融解したときの融解ピーク温度及び融解終了温度で評価した。

・ 塩素含有率

J I S - K 7 2 2 9 に準じて測定。

・ M w

G P C (標準物質: ポリスチレン樹脂) によって測定。

・ 不飽和カルボン酸又はその無水物グラフト量:

アルカリ滴定法で求めた。

・ 粘度

B型粘度計を用いて測定。回転数は60rpm、#2ローターを使用。

・ 平均粒子径

ゼータサイザー3000HS（シスメックス（株））を用いて測定。

[試作例1]

メタロセン触媒を使用して製造したプロピレン系ランダム共重合体（ノバテック、日本ポリケム（株）製 MFR=7.0g/10min、 $T_m=125^{\circ}\text{C}$ ）100重量部、粉末状無水マレイン酸（日本油脂製）4重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド2重量部を混練した。その後、二軸押出機（L/D=60、 $\phi 15\text{mm}$ 、第1バレル～第8バレル）に供給し、滞留時間が5分、回転数300rpm、バレル温度が 120°C （第1、2バレル）、 180°C （第3、4バレル）、 100°C （第5バレル）、 130°C （第6～8バレル）の条件で反応を行い、第6、7、8バレルで減圧処理を行い、無水マレイン酸変性プロピレン系ランダム共重合体を得た。この樹脂2kgをガラスライニングされた50L容反応釜に投入し、20Lのクロロホルムを加えた。 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力下、紫外線を照射しながら、ガス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素化した。途中抜き取りを行い、それぞれ溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで留去し、固形分30重量%に調整した。このクロロホルム溶液に、安定剤（*t*-ブチルフェニルグリシジルエーテル）を対樹脂1.5重量%加えた後、二軸押出機（L/D=34、 $\phi 40\text{mm}$ 、第1バレル～第7バレル）に供給し、滞留時間が10分、回転数50rpm、バレル温度が 90°C （第1～6バレル）、 70°C （第7バレル）の条件で固形化を行った。第1、4、5、6バレルで減圧処理を行い、無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体を得た。

得られた無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体のM_wは 77,000、無水マレイン酸グラフト重量は 2.4 重量%となり、塩素含有率は 20.5 重量%と 15.6 重量%の 2 種類のものが得られた。

[試作例 2]

メタロセン触媒を使用して製造したプロピレン系ランダム共重合体(ノバテック、日本ポリケム(株)製 MFR=7.0g/10min、T_m=125°C) 100 重量部、粉末状無水マレイン酸(日本油脂製) 3 重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン 2 重量部を混練した。その後、二軸押出機(L/D=60、φ15mm、第 1 バレル~第 8 バレル)に供給し、滞留時間が 5 分、回転数 300rpm、バレル温度が 120°C(第 1、2 バレル)、170°C(第 3、4 バレル)、120°C(第 5 バレル)、130°C(第 6~8 バレル)の条件で反応を行い、第 6、7、8 バレルで減圧処理を行い、無水マレイン酸変性プロピレン系ランダム共重合体を得た。この樹脂 2kg をグラスライニングされた 50L 容反応釜に投入し、20L のクロロホルムを加えた。2kg/cm² の圧力下、紫外線を照射しながら、ガス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素化した。途中抜き取りを行い、それぞれ溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで留去し、固形分 30 重量%に調整した。このクロロホルム溶液に、安定剤(t-ブチルフェニルグリシジルエーテル)を対樹脂 1.5 重量%加えた後、二軸押出機(L/D=34、φ40mm、第 1 バレル~第 7 バレル)に供給し、滞留時間が 10 分、回転数 50rpm、バレル温度が 90°C(第 1~6 バレル)、70°C(第 7 バレル)の条件で固形化を行った。第 1、4、5、6 バレルで減圧処理を行い、無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体を得た。

得られた無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合

体の M_w は 120,000、無水マレイン酸グラフト重量は 2.0 重量%となり、塩素含有率は 20.7 重量%と 15.5 重量%の 2 種類のものが得られた。

[試作例 3]

S P P (MFR=3.7g/10min、 $T_m=130^{\circ}\text{C}$) を二軸押出機(L/D=34、 $\phi 40\text{mm}$ 、第 1 バレル～第 7 バレル)に供給し、滞留時間が 10 分、バレル温度が 350°C (第 1 バレル～第 7 バレル)の条件で熱減成を行い、 190°C における溶融粘度が約 $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ の樹脂を得た。得られた樹脂を試作例 1 におけるメタロセン触媒を使用して製造したプロピレン系ランダム共重合体と置き換えて、試作例 1 と同様の操作で無水マレイン酸変性塩素化 S P P を得た。得られた無水マレイン酸変性塩素化 S P P の重量平均分子量は 58,000 で無水マレイン酸グラフト重量は 2.8 重量%となり、塩素含有率は 20.4 重量%と 15.5 重量%の 2 種類のものが得られた。

[試作例 4]

チーグラ・ナッタ触媒を使用して得られたプロピレンーエチレン共重合体(エチレン含量 5%、溶融粘度 $830\text{mPa}\cdot\text{s}/180^{\circ}\text{C}$ 、 $T_m=126^{\circ}\text{C}$)を試作例 1 におけるメタロセン触媒を使用して製造したプロピレン系ランダム共重合体と置き換えて、試作例 1 と同様の操作で無水マレイン酸変性塩素化プロピレンーエチレン共重合体を得た。得られた無水マレイン酸変性塩素化プロピレンーエチレン共重合体の重量平均分子量は 66,000 で無水マレイン酸グラフト重量は 2.5 重量%となり、塩素含有率は 20.5 重量%と 15.8 重量%の 2 種類のものが得られた。

[実施例 1]

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた 2L 容 4 つ口フラスコ中に、試作例 1 で得られた無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体のうち塩素含有率が 20.5 重量%のものを 200g、界面活性剤（エソミン T/25、ライオン製）33g、安定剤（ステアリルグリシジルエーテル）8g、キシレン 36g を添加し、120℃で 30 分混練した。次に 2-アミノ-2-メチルー1-プロパノール 8g を 5 分かけて添加し、5 分保持した後、90℃の温水 970g を 40 分かけて添加した。減圧処理を行い、キシレンを除去した後、室温まで攪拌しながら冷却し、水性分散液を得た。水性分散液の固形分は 30 重量%、pH=7.0 で、粘度は 97mPa・s/25℃であり、平均粒子径は 220nm であった。

[実施例 2]

実施例 1 における無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体を試作例 1 で得られた塩素含有率 15.6 重量%のものに替え、更に界面活性剤をエレミノール NA-120（三洋化成製）に替えて、実施例 1 と同様の操作で水性分散液を得た。水性分散液の固形分は 30 重量%、pH=7.3 で、粘度は 148mPa・s/25℃であり、平均粒子径は 254nm であった。

[実施例 3]

実施例 1 における無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体を試作例 2 で得られた塩素含有率 20.7 重量%のものに替えて、実施例 1 と同様の操作でそれぞれ水性分散液を得た。水性分散液の固形分は 30 重量%、pH=7.7 で、粘度は 102mPa・s/25℃であり、平均粒子径は 243nm であった。

[実施例 4]

実施例 1 における無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体を試作例 2 で得られた塩素含有率 15.5 重量%のものに替え、更に界面活性剤をエレミノール NA-120 (三洋化成製) に替えて、実施例 1 と同様の操作でそれぞれ水性分散液を得た。水性分散液の固形分は 30 重量%、pH=7.1 で、粘度は $205\text{mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ であり、平均粒子径は 354nm であった。

[比較例 1]

試作例 3 で得られた塩素含有率 20.4 重量%の無水マレイン酸変性塩素化シンジオタクティックポリプロピレンを用いて、実施例 1 と同様にして、水性分散液を調製した。得られた水性分散液の物性は、固形分が 30 重量%、pH=6.9 で、粘度は $94\text{mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ であり、平均粒子径は 194nm であった。

[比較例 2]

試作例 3 で得られた塩素含有率 15.5 重量%の無水マレイン酸変性塩素化シンジオタクティックポリプロピレンを用いて、実施例 2 と同様にして、水性分散液を調製した。得られた水性分散液の物性は、固形分が 30 重量%、pH=7.5 で、粘度は $237\text{mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ であり、平均粒子径は 241nm であった。

[比較例 3]

試作例 4 で得られた塩素含有率 20.5 重量%の無水マレイン酸変性塩素化プロピレン-エチレン共重合体を用いて、実施例 1 と同様にして、水性分散液を調製した。得られた水性分散液の物性は、固形

分が 30 重量%、pH=7.2 で、粘度は 67mPa・s/25℃であり、平均粒子径は 83nm であった。

[比較例 4]

試作例 4 で得られた塩素含有率 15.8 重量%の無水マレイン酸変性塩素化プロピレンーエチレン共重合体を用いて、実施例 2 と同様に、水性分散液を調製した。得られた水性分散液の物性は、固形分が 30 重量%、pH=7.5 で、粘度は 205mPa・s/25℃であり、平均粒子径は 262nm であった。

[性能試験]

実施例 1～4、比較例 1～4 で得られた水性分散液について、それぞれ濡れ性改善剤としてサーフロン S-141（セイミケミカル製）の 1%水溶液を 1.5 重量%（対水性分散液）添加した後、下記のヒートシール強度試験、プライマー試験、各種基材付着性試験を行った。結果を表 1、表 2 に示す。

○ヒートシール強度試験

コロナ表面処理された延伸ポリプロピレンフィルムに、#8 のマイヤーバーを用いて試料を塗布し、室温で 15 時間乾燥した。塗布面同士を重ね合わせ、No. 276 ヒートシールテスター（安田精機製作所）を用いて 1.5kg/cm²、90℃、10 秒間の条件でヒートシールを行った。各試験片を 1cm 幅となるように切断し、引っ張り試験機を用いて 5kg 重、100mm/min の条件で引き剥がし、その剥離強度を測定した。3 回試験を行って、その平均値を結果とした。

○プライマー試験

イソプロパノールで表面をワイプした超高剛性ポリプロピレン板に乾燥被膜厚が 10 以上 15 μ m 以下となるようにスプレー塗布し、90℃で 30 分間乾燥を行った。次に、2 液型上塗り白塗料を、乾燥被膜厚が 45 以上 50 μ m 以下となるようスプレー塗布し、15 分室温に静置した後、90℃で 30 分間焼付を行った。試験片を室温で 3 日間静置した後、下記の試験を行った。

・付着性

塗面上に 2mm 間隔で素地に達する 100 個の碁盤目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて 180° 方向に引き剥し、塗膜の残存する程度で判定した。

・耐ガソホル性

試験片をレギュラーガソリン/エタノール=9/1(v/v)に 120 分浸漬し塗膜の状態を観察した。

・耐温水性

40℃の温水に試験片を 240 時間浸漬し、塗膜の状態と付着性を調べた。

○各種基材付着性試験

イソプロパノールで表面をワイプした各種基材に乾燥被膜厚が 10 以上 15 μ m 以下となるようにスプレー塗布し、80℃で 10 分間乾燥を行った。次に、2 液型上塗りシルバー塗料を、乾燥被膜厚が 45 以上 50 μ m 以下となるようスプレー塗布し、15 分室温に静置した後、80℃で 20 分間焼付を行った。試験片を室温で 3 日間静置した後、塗面上に 2mm 間隔で素地に達する 100 個の碁盤目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて 180° 方向に引き剥し、塗膜の残存する程度で判定した。

表 1

	塩素化度	ヒートシール 強度 (g/15mm)	フレイマー試験		
			付着性	耐カソール性	耐温水性
実 1	20.5%	460	100/100	異常なし	異常なし 100/100
実 2	15.6%	550	100/100	異常なし	異常なし 100/100
実 3	20.7%	980	100/100	異常なし	異常なし 100/100
実 4	15.5%	1350	100/100	異常なし	異常なし 100/100
比 1	20.4%	190	70/100	10分で剥離	異常なし 30/100
比 2	15.5%	180	75/100	10分で剥離	異常なし 50/100
比 3	20.5%	220	100/100	5分で剥離	バリスター有り 25/100
比 4	15.8%	240	100/100	10分で剥離	バリスター有り 30/100

表 2

	PP	PET	PC	ABS	6-PA	PVC	木粉/PP (51/49) 複合材
実 1	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
実 2	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
実 3	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
実 4	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
比 1	75/100	70/100	70/100	90/100	70/100	80/100	80/100
比 2	85/100	60/100	30/100	90/100	30/100	75/100	70/100
比 3	90/100	95/100	80/100	95/100	100/100	90/100	90/100
比 4	80/100	50/100	50/100	75/100	80/100	60/100	70/100

産業上利用可能性

以上の結果から、本発明の無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体の水性分散液は、80あるいは90℃という低温の乾燥、熱処理条件下でも良好な物性を示していることが分かる。また、ハイソリッド化にも対応できる。

一方、無水マレイン酸変性塩素化SPPの水性分散液は付着性が劣っており、その影響で耐ガソール性、耐温水性ともに低下している。また、チーグラ・ナッタ触媒を用いた無水マレイン酸変性塩素化プロピレン-エチレン共重合体の水性分散液は、90℃焼付けの場合、付着性は比較的良好であるが、分子量分布が広く、溶剤や水に弱い低分子量成分が存在するため、耐ガソール性、耐温水性ともに低下する。80℃焼付けで行った付着性試験では、塩素化度を下

げた比較例 2、4 の付着力は、極性低下及び軟化温度の上昇により更に低下する傾向にある。

従って、単に従来の低融点ポリオレフィンを原料として得た水性分散液と異なり、本発明のカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体を含む水性分散液は、より低塩素化度、高分子量の塩素化樹脂を使用してもハイソリッドの水性分散液を製造でき、更に低温焼付条件でも各種基材に対して優れた物性を発現する、有用な樹脂であり、特に、プライマー、塗料、インキ、接着剤用に有効であることが分かる。

請求の範囲

1. 塩素含有率が 5～40 重量%、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物のグラフト量が 0.1～20 重量%、重量平均分子量が 10,000～300,000 であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体及び安定剤を分散含有することを特徴とする水性分散液。
2. さらに、界面活性剤及び塩基性物質を含む請求項 1 記載の水性分散液。
3. 重合触媒としてメタロセン化合物を用いて製造されたプロピレン系ランダム共重合体に、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物を 0.1～20 重量%グラフト共重合した後、もしくは前に、塩素含有率が 5～40 重量%まで塩素化した、重量平均分子量が 10,000～300,000 であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体を、水中に分散させることを特徴とする水性分散液の製造方法。
4. 前記カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体に、さらに、界面活性剤及び塩基性物質を添加して水中に分散させる請求項 3 記載の水性分散液の製造方法。
5. 請求項 1 又は 2 記載の水性分散液を用いたプライマー。
6. 請求項 1 又は 2 記載の水性分散液を用いた塗料。
7. 請求項 1 又は 2 記載の水性分散液を用いたインキ。

8. 請求項 1 又は 2 記載の水性分散液を用いた接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/02308

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L23/28, C08F8/22, C09D123/28, C09J123/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L23/28, C08F8/22, C09D123/28, C09J123/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-114961 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 24 April, 2001 (24.04.01), Full description (Family: none)	1-8
X	JP 11-315185 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 16 November, 1999 (16.11.99), Full description & JP 3045498 B2 & WO 00/42103 A1 & EP 1065245 A1	1-8
Y	JP 11-302324 A (Daiso Co., Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99), Full description (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 April, 2003 (03.04.03)

Date of mailing of the international search report
15 April, 2003 (15.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02308

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-222320 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 31 August, 1993 (31.08.93), Full description (Family: none)	1-8
Y	EP 148346 A2 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 17 July, 1985 (17.07.85), Full description & JP 60-99138 A & US 4755553 A & JP 88036624 B2 & EP 148346 B1	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08L23/28, C08F8/22, C09D123/28, C09J123/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08L23/28, C08F8/22, C09D123/28, C09J123/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-114961 A(日本製紙株式会社)2001.04.24, 全明細書 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 11-315185 A(日本製紙株式会社)1999.11.16, 全明細書 & JP 3045498 B2 & WO 00/42103 A1 & EP 1065245 A1	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.04.03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4 J

9362

電話番号 03-3581-1101 内線 3494

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-302324 A(ダイソー株式会社)1999. 11. 02 , 全明細書 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 5-222320 A(三井石油化学工業株式会社)1993. 08. 31, 全明細書 (ファミリーなし)	1-8
Y	EP 148346 A2(MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)1985. 07. 17 , 全明細書 & JP 60-99138 A & US 4755553 A & JP 88036624 B2 & EP 148346 B1	1-8